Toner for developing electrostatic charge image, production method thereof, and image formation method

Patent Number:

□ US5849456

Publication date:

1998-12-15

Inventor(s):

KADOKURA YASUO (JP); MATSUMURA YASUO (JP); SATO SHUJI (JP);

SERIZAWA MANABU (JP); SUWABE MASAAKI (JP)

Applicant(s):

FUJI XEROX CO LTD (JP)

Requested

Patent:

T JP10026842

Application

Number:

US19970889141 19970707

Priority Number

(s):

JP19960182022 19960711

IPC

Classification:

G03G9/087

EC Classification: G03G9/08B10, G03G9/08B2

Equivalents:

JP3141783B2

Abstract

The present invention provides a toner for developing an electrostatic charge image having excellent characteristics including a developing property, transfer property, fixing property, and cleaning property, and an efficient production method thereof. The present invention relates to a production method of a toner for developing an electrostatic charge image comprising: a first step of forming aggregative particles in a first dispersion including at least dispersed resin particles to prepare an aggregative particle dispersion, a second step of adding a fine particle dispersion containing dispersed fine particles into said aggregative particle dispersion and mixing therewith to form adhered particles having said fine particles adhering to said aggregative particles, and a third step of heating said adhered particles to be melted.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11)特許番号

特許第3141783号 (P3141783)

(45) 発行日 平成13年3月5日(2001.3.5)

(24)登録日 平成12年12月22日(2000.12.22)

(51) Int.Cl.7	微別記号	ΓI	
G03G 9/087		G 0 3 G 9/08 3 8 1	
15/08	1 1 2	15/08 1 1 2	
·	507	507L	

請求項の数20(全 14 頁)

(21)出願番号	特願平8-182022	(73)特許権者	000005496 富士ゼロックス株式会社
(22)出願日	平成8年7月11日(1996.7.11)	(72)発明者	東京都港区赤坂二丁目17番22号 松村 保雄
(65)公開番号 (43)公開日	特開平10-26842 平成10年1月27日(1998.1.27)		神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ ロックス株式会社内
審査請求日	平成10年9月11日(1998.9.11)	(72)発明者	芹澤 学 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ ロックス株式会社内
		(72)発明者	諏訪部 正明 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ ロックス株式会社内
		(74)代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外3名)
		審査官	淺 野 美奈
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂粒子を分散させてなる分散液中で、該樹脂粒子のガラス転移点以下の温度に加熱して凝集粒子を形成し、凝集粒子分散液を調製する第1工程、前記凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する第2工程、及び、前記付着粒子を加熱して融合する第3工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 <u>少なくとも樹脂粒子を分散させてなる</u>分 10 散液が、着色剤をさらに分散させてなる請求項1に記載 の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 微粒子が、樹脂含有微粒子である請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 微粒子が、無機微粒子である請求項1に

記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 微粒子が、着色剤微粒子である請求項1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項6】 微粒子が、離型剤微粒子である請求項1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項7】 樹脂粒子が、その平均粒径が1μm以下である請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項8】 微粒子が、その平均粒径が1μm以下である請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項9】 <u>全</u>微粒子<u>の</u>体積が<u>、全</u>静電荷像現像用トナー粒子の体積の50%以下である請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項10】 微粒子分散液を複数回に分けて添加混

2

合する請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方 法

【請求項11】 第2工程が、複数回行われる請求項1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項12】 第2工程が、凝集粒子分散液中に、離型剤微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して凝集粒子に離型剤微粒子を付着させて付着粒子を形成した後、樹脂含有微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記付着粒子に樹脂含有微粒子をさらに付着させて付着粒子を形成する工程である請求項1に記 10載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項13】 第2工程が、凝集粒子分散液中に、着 色剤微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合し て凝集粒子に着色剤微粒子を付着させて付着粒子を形成 した後、樹脂含有微粒子を分散させてなる微粒子分散液 を添加混合して前記付着粒子に樹脂含有微粒子をさらに 付着させて付着粒子を形成する工程である請求項1に記 載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項14】 第2工程が、凝集粒子分散液中に、樹脂含有微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して凝集粒子に樹脂含有微粒子を付着させて付着粒子を形成した後、無機微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記付着粒子に無機微粒子をさらに付着させて付着粒子を形成する工程である請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項15】 樹脂含有微粒子が、樹脂と着色剤とからなる複合微粒子である請求項3、12及び13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項16】 添加混合の後に、凝集粒子に含まれる 樹脂のガラス転移点以下の温度で加熱する請求項11か ら15のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造 方法。

【請求項17】 請求項1から16のいずれかに記載の 静電荷像現像用トナーの製造方法により製造されること を特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項18】 請求項17に記載の静電荷像現像用トナーと、キャリアとを含有してなることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項19】 静電潜像担体上に静電潜像を形成する 工程、現像剤担体上の現像剤層により前記静電潜像を現 40 像してトナー画像を形成する工程、及び前記トナー画像 を転写体上に転写する工程を含む画像形成方法におい て、前記現像剤層が、請求項18に記載の静電荷像現像 剤を含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項20】 トナー画像を形成する際の余分な静電 荷像現像用トナーを回収するクリーニング工程と、前記 クリーニング工程において回収した静電荷像現像用トナ ーを現像剤層に移すリサイクル工程とをさらに含む請求 項19に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電潜像を現像剤により現像する際に用いられる静電荷像現像用トナー及びその製造方法、前記静電荷像現像用トナーを含有してなる静電荷像現像剤、並びに、前記静電荷像現像剤を使用する画像形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】電子写真法等のように、静電荷像を経て 画像情報を可視化する方法は、現在各種の分野で広く利 用されている。前記電子写真法においては、帯電工程、 露光工程等を経て感光体上に静電荷像を形成し、トナー 粒子を含有する現像剤を用いて前記静電荷像を現像し、 転写工程、定着工程等を経て前記静電荷像が可視化され る。

【0003】ところで、前記現像剤には、トナー粒子及びキャリア粒子を含有してなる2成分系現像剤と、磁性トナー粒子を含有してなる1成分系現像剤とが知られている。前記現像剤におけるトナー粒子は、通常、混練粉砕法により製造される。この混練粉砕法は、熱可塑性樹脂等を顔料、帯電制御剤、ワックスなどの離型剤等と共に溶融混練し、冷却後にこの溶融混練物を微粉砕し、これを分級して所望のトナー粒子を製造する方法である。なお、前記混練粉砕法により製造されたトナー粒子には、流動性やクリーニング性等を改善する目的で、さらに必要に応じてその表面にさらに無機及び/又は有機の微粒子が添加されたりする。

【0004】前記混練粉砕製法により製造されるトナー粒子の場合、通常、その形状は不定型であり、その表組成は均一でない。使用材料の粉砕性や粉砕工程の条件により、トナー粒子の形状や表面組成は微妙に変化するものの、意図的にこれらを所望の程度に制御することは困難である。また、特に粉砕性の高い材料を用いて前記混練粉砕法により製造されたトナー粒子の場合、現像機内での種々の剪断力等の機械力等により、さらに微粉化されたり、その形状が変化されたりすることがしばに起こる。その結果、前記2成分系現像剤においては、微粉化されたトナー粒子がキャリア表面へ固着して前記現像剤の帯電劣化が加速されたり、前記1成分系現像剤においては、粒度分布が拡大し、微粉化されたトナー粒子が飛散したり、トナー形状の変化に伴い現像性が低下し、画質の劣化が生じたりするという問題が生ずる。

【0005】トナー粒子の形状が不定型である場合、流動性助剤を添加しても流動性が十分でなく、使用中に剪断力等の機械力により、前記流動性助剤の微粒子がトナー粒子における凹部へ移動してその内部への埋没し、経時的に流動性が低下したり、現像性、転写性、クリーニング性等が悪化したりするという問題がある。また、このようなトナーをクリーニング処理により回収して再び現像機に戻して再利用すると、画質の劣化が生じ易いと

いう問題がある。これらの問題を防ぐため、さらに流動 性助剤の量を増加することも考えられるが、この場合、 感光体上への黒点の発生や流動性助剤の粒子飛散を招く という問題が生ずる。

【0006】一方、ワックスなどの離型剤を内添してなるトナーの場合、熱可塑性樹脂との組み合せによっては、トナー粒子の表面に前記離型剤が露出することがある。特に高分子量成分により弾性が付与されたやや粉砕されにくい樹脂と、ポリエチレンのような脆いワックスとを組み合せてなるトナーの場合、トナー粒子の表面にポリエチレンの露出が多く見られる。このようなトナーは、定着時の離型性や感光体上からの未転写トナーのクリーニングには有利であるものの、トナー粒子の表面のポリエチレンが、現像機内での剪断力等の機械力により、トナー粒子から脱離し容易に現像ロールや感光体やキャリア等に移行するため、これらの汚染が生じ易くなり、現像剤としての信頼性が低下するという問題がある。

【0007】このような事情の下、近年、粒子の形状及び表面組成を意図的に制御したトナーを製造する手段として、特開昭63-282752号公報や特開平6-250439号公報において、乳化重合凝集法が提案されている。前記乳化重合凝集法は、乳化重合により樹脂分散液を作成し、一方、溶媒に着色剤を分散させた着色剤分散液を作成し、これらを混合してトナー粒径に相当する凝集粒子を形成した後、加熱することによって融合し、トナー粒子を得る方法である。この乳化重合凝集によると、加熱温度条件を選択することにより、トナー形状を不定形から球形まで任意に制御することができる。

【0008】しかし、この乳化重合凝集法の場合、均一な混合状態にある凝集粒子を融合するので、トナーにおける内部から表面にかけての組成が均一になり、意図的にトナーの粒子表面の構造及び組成を制御することは困難である。特に凝集粒子が離型剤を含有する場合は、融合した後のトナー粒子の表面に離型剤が存在し、フィルミングが発生したり、流動性付与のために用いた外添剤がトナーの内部へ埋没してしまうことがある。

【0009】電子写真プロセスにおいて、様々な機械的ストレス下でトナーの性能を安定に維持・発揮させるには、トナー粒子表面に離型剤が露出するのを抑制したり、トナー粒子の表面硬度を高めたり、トナー粒子表面の平滑性をより高めたりすることが必要となる。なお、前記離型剤は、トナー粒子表面に露出すると種々の問題を招き得るが、定着時におけるトナーの性能を考慮すると、トナー粒子の表面近傍に存在することが望ましい。【0010】近年、高画質化への要求が高まり、特にカラー画像形成では、高精細な画像を実現するため、トナーの小径化傾向が顕著である。しかし、従来のトナーの粒度分布のままでは、単に小径化を図っても、前記粒度50

6

分布における微粉側のトナーの存在により、キャリアや 感光体の汚染やトナー飛散の問題が著しくなり、高画質 と高信頼性とを同時に実現することは困難である。高画 質と高信頼性とを同時に実現するためには、トナーの粒 度分布をシャープ化し、かつ小粒径化することが必要に なる。

[0011]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決することを目的とする。また、本発明は、トナー粒子の表面から内部に至る構造及び組成を制御することにより、

- 1 現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することを目的 とする。
- 2 前記諸性能を安定に維持・発揮し、信頼性の高い静 電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。
- 3 前記諸特性に優れた静電荷像現像用トナーを容易に かつ簡便に製造し得る静電荷像現像用トナーの製造方法 を提供することを目的とする。
- 4 転写効率が高く、トナー消費量が少なく、しかも寿 命の長い2成分系の静電荷像現像剤を提供することを目 的とする。
 - 5 高画質で信頼性の高いフルカラー画像を容易にかつ 簡便に形成することのできる画像形成方法を提供することを目的とする。
 - 6 クリーニング機構を有しない、いわゆるクリーナーレスシステムにおいて高画質を得ることができる静電荷 像現像剤及び画像形成方法を提供することを目的とす
- 7 クリーナーから回収されたトナーを再使用する、いわゆるトナーリサイクルシステムにおいても適性が高く、高画質を得ることができる静電荷像現像剤及び画像 形成方法を提供することを目的とする。

[0012]

30

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための第1の手段は、少なくとも樹脂粒子を分散させてなる分散液中で、該樹脂粒子のガラス転移点以下の温度に加熱して凝集粒子を形成し、凝集粒子分散液を調製する第1工程、前記凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する第2工程、及び、前記付着粒子を加熱して融合する第3工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法である。

【0013】前記静電荷像現像用トナーの製造方法においては、前記分散液が、着色剤をさらに分散させてなるのが好ましい。前記微粒子が、樹脂含有微粒子、無機微粒子、着色剤微粒子又は離型剤微粒子であるのが好ましい。前記樹脂粒子が、その平均粒径が1μm以下であるのが好ましい。前記微粒子が、その平均粒径が1μm以下であるのが好ましく、また、その体積が静電荷像現像

用トナー粒子の体積の50%以下であるのが好ましい。 前記微粒子分散液を複数回に分けて添加混合する態様が 好ましい。

【0014】また、前記第2工程が複数回行われる態様 が好ましい。前記第2工程が、凝集粒子分散液中に、離 型剤微粒子を分散させてなる離型剤微粒子分散液を添加 混合して凝集粒子に離型剤微粒子を付着させて付着粒子 を形成した後、樹脂含有微粒子を分散させてなる樹脂含 有微粒子分散液を添加混合して前記付着粒子に樹脂含有 微粒子をさらに付着させて付着粒子を形成する工程であ 10 るのが好ましい。前記第2工程が、凝集粒子分散液中 に、着色剤微粒子を分散させてなる着色剤微粒子分散液 を添加混合して凝集粒子に着色剤微粒子を付着させて付 着粒子を形成した後、樹脂含有微粒子を分散させてなる 樹脂含有微粒子分散液を添加混合して前記付着粒子に樹 脂含有微粒子をさらに付着させて付着粒子を形成する工 程であるのが好ましい。前記第2工程が、凝集粒子分散 液中に、樹脂含有微粒子を分散させてなる樹脂含有微粒 子分散液を添加混合して凝集粒子に樹脂含有微粒子を付 着させて付着粒子を形成した後、無機微粒子を分散させ てなる無機微粒子分散液を添加混合して前記付着粒子に 無機微粒子をさらに付着させて付着粒子を形成する工程 であるのが好ましい。

【0015】さらに、前記樹脂含有微粒子が、樹脂と着色剤とからなる複合微粒子であるのが好ましい。前記添加混合の後に、<u>凝集粒子に含まれる</u>樹脂のガラス転移点以下の温度で加熱する態様が好ましい。

【0016】前記課題を解決するための第2の手段は、 上述の静電荷像現像用トナーの製造方法により製造され ることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0017】前記課題を解決するための第3の手段は、 上述の静電荷像現像用トナーと、キャリアとを含有して なることを特徴とする静電荷像現像剤である。

【0018】前記課題を解決するための第4の手段は、 静電潜像担体上に静電潜像を形成する工程、現像剤担体 上の現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像 を形成する工程、及び前記トナー画像を転写体上に転写 する工程を含む画像形成方法において、前記現像剤層 が、上述の静電荷像現像剤を含有することを特徴とする 画像形成方法である。前記画像形成方法においては、ト ナー画像を形成する際の余分な静電荷像現像用トナーを 回収するクリーニング工程と、前記クリーニング工程に おいて回収した静電荷像現像用トナーを現像剤層に移す リサイクル工程とをさらに含む態様が好ましい。

[0019]

【発明の実施の形態】

<静電荷像現像用トナーの製造方法>本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、第1工程、第2工程及び第3工程を含む。

【0020】(第1工程)

8

前記第1工程は、少なくとも樹脂粒子を分散させてなる 分散液中で、該樹脂粒子のガラス転移点以下の温度に加 熱して凝集粒子を形成し、凝集粒子分散液を調製する工 程である(以下、前記第1工程を「凝集工程」と称する ことがある)。

【0021】前記分散液は、少なくとも樹脂粒子を分散 させてなるものである。前記樹脂粒子は、樹脂製の粒子 である。前記樹脂としては、例えば熱可塑性結着樹脂な どが挙げられ、具体的には、スチレン、パラクロロスチ レン、α-メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体 又は共重合体(スチレン系樹脂);アクリル酸メチル、 アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル 酸nープチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エ チルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチ ル、メタクリル酸nープロピル、メタクリル酸ラウリ ル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有 するエステル類の単独重合体又は共重合体(ビニル系樹 脂);アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニ ルニトリル類の単独重合体又は共重合体(ビニル系樹 脂);ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテ ル等のビニルエーテル類の単独重合体又は共重合体(ビ ニル系樹脂);ビニルメチルケトン、ビニルエチルケト ン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の 単独重合体又は共重合体(ビニル系樹脂);エチレン、 プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類 の単独重合体又は共重合体(オレフィン系樹脂);エポ キシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ アミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非 ビニル縮合系樹脂、及びこれらの非ビニル縮合系樹脂と ビニル系単量体とのグラフト重合体などが挙げられる。 これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以 上を併用してもよい。

【0022】これらの樹脂の中でも、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、オレフィン系樹脂が好ましく、スチレンとアクリル酸nープチルとの共重合体、アクリル酸nープチル、ビスフェノールA・フマル酸共重合体、スチレンとオレフィンとの共重合体が特に好ましい。

【0023】前記樹脂粒子の平均粒径としては、通常 1 μ m以下であり、0.01~1 μ mであるのが好ましい。前記平均粒径が 1 μ mを越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広くなったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前期平均粒径は、例えばコールターカウンターなどを用いて測定することができる。

【0024】本発明においては、後述の第2工程における微粒子分散液として着色剤微粒子分散液を用いない場

合は、前記分散液中にさらに着色剤を分散させておく必

要がある。なお、その場合、樹脂粒子を分散させてなる

分散液中に着色剤を分散させてもよいし、樹脂粒子を分

散させてなる分散液に、着色剤を分散させてなる分散液

を混合してもよい。

【0025】前記着色剤としては、例えば、カーボンブ ラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジン イエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーメ ネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカン オレンジ、 ウオッチヤングレッド、パーマネントレッ ド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6 B、デイポンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソー ルレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ロー ズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、 カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタ ロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイ トグリーンオキサレレートなどの種々の顔料;アクリジ ン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン 系、アントラキノン系、ジオキサジン系、チアジン系、 アゾメチン系、インジコ系、チオインジコ系、フタロシ アニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフ エニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チ アゾール系、キサンテン系などの各種染料;などが挙げ られる。これらの着色剤は、1種単独で使用してもよい し、2種以上を併用してもよい。

【0026】前記着色剤の平均粒径としては、通常1μ m以下であり、0. 01~1μmであるのが好ましい。 前記平均粒径が1μmを越えると、最終的に得られる静 電荷像現像用トナーの粒径分布が広くなったり、遊離粒 子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一 方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない 上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好と なり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利で ある。なお、前期平均粒径は、例えばコールターカウン ターなどを用いて測定することができる。

【0027】前記分散液中で、前記着色剤と前記樹脂粒 子とを併用する場合には、その組み合わせとしては、特 に制限はなく、目的に応じて適宜自由に選択することが できる。

【0028】なお、本発明においては目的に応じて、前 40 記分散液に、離型剤、内添剤、帯電制御剤、無機粒体、 滑剤、研磨材などのその他の成分が分散させていてもよ い。なお、その場合、樹脂粒子を分散させてなる分散液 中にその他の粒子を分散させてもよいし、樹脂粒子を分 散させてなる分散液に、その他の粒子を分散させてなる 分散液を混合してもよい。

【0029】前記離型剤としては、例えば、ポリエチレ ン、ポリプロピレン、ポリプテン等の低分子量ポリオレ フィン類;加熱により軟化点を有するシリコーン類;オ レイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミ

ド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類;カルナウ バワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、 木口ウ、ホホバ油等の植物系ワックス;ミツロウ等の動 物系ワックス;モンタンワックス、オゾケライト、セレ シン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワッ クス、フィッシャートロプシュワックス等の鉱物・石油 系ワックス;及びそれらの変性物などが挙げられる。

【0030】なお、これらのワックス類は、水中にイオ ン性界面活性剤、高分子酸、高分子塩基等の高分子電解 質と共に分散し、融点以上に加熱し、強い剪断力を印加 可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて処理 すると、容易に1μm以下の微粒子にされ得る。

【0031】前記内添剤としては、例えば、フェライ ト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マン ガン等の金属、合金、又はこれら金属を含む化合物など の磁性体などが挙げられる。

【0032】前記帯電制御剤としては、例えば、4級ア ンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、 鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタ ン系顔料などが挙げられる。なお、本発明における帯電 制御剤としては、凝集時や融合時の安定性に影響するイ オン強度の制御と廃水汚染減少の点で、水に溶解しにく い素材のものが好ましい。

【0033】前記無機粒体としては、例えば、シリカ、 アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウ ム、リン酸カルシウム、酸化セリウム等の通常トナー表 面の外添剤として使用される総ての粒子が挙げられる。 前記滑剤としては、例えば、エチレンビスステアラミ ド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸 亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩が挙 げられる。前記研磨材としては、例えば、前述のシリ カ、アルミナ、酸化セリウムなどが挙げられる。

【0034】前記その他の成分の平均粒径としては、通 常1μm以下であり、0.01~1μmであるのが好ま しい。前記平均粒径が1μmを越えると、最終的に得ら れる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広くなったり、 遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易 い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点 がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が 良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で 有利である。なお、前期平均粒径は、例えばコールター カウンターなどを用いて測定することができる。

【0035】前記分散液における分散媒としては、例え ,ば水系媒体などが挙げられる。前記水系媒体としては、 例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類な どが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよい し、2種以上を併用してもよい。本発明においては、前 記水系媒体に界面活性剤を添加混合しておくのが好まし い。前記界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩 系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等

解させ、この溶液を、ホモジナイザー等の分散機を用いてイオン性界面活性剤や高分子電解質と共に水中に微粒

子分散し、その後、加熱又は減圧して該油性溶剤を蒸散 させることにより、ビニル系樹脂以外の樹脂製の樹脂粒 子をイオン性界面活性剤に分散させてなる分散液が調製

される。

【0039】前記分散の手段としては、特に制限はないが、例えば、回転剪断型ホモジナイザーやメデイアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどのそれ自体公知の分散装置が挙げられる。

【0040】前記凝集粒子は、例えば、以下のようにし て調製される。イオン性界面活性剤を添加混合した水系 媒体に少なくとも前記樹脂粒子を分散させてなる第1分 散液に、前記イオン性界面活性剤と反対極性のイオン性 界面活性剤(①)、又は、それを添加混合した水系媒体 (②) 若しくは該水系媒体を含有する第2分散液(③) を混合する。この混合液を攪拌すると、イオン性界面活 性剤の作用により、分散液中で前記樹脂粒子等が凝集 し、樹脂粒子等による凝集粒子が形成され、凝集粒子分 散液が調製される。前記混合は、混合液に含まれる樹脂 粒子の樹脂のガラス転移点以下の温度で行<u>われる</u>。この 温度条件下で前記混合を行うことにより、凝集が安定し た状態で行うことができる。なお、前記第2分散液は、 前記樹脂粒子、前記着色剤、及び/又は前記その他の粒 子を分散させてなる分散液である。また、前記攪拌は、 例えばそれ自体公知の攪拌装置、ホモジナイザー、ミキ サー等を用いて行うことができる。

【0041】前記①又は②の場合は、第1分散液中に分散されている樹脂粒子同士が凝集してなる凝集粒子が形成される。なお、このとき、前記第1分散液における前記樹脂粒子の含有量は、通常5~60重量%であり、好ましくは10~40重量%である。また、凝集粒子が形成された際における、凝集粒子分散液中の凝集粒子の含有量は、通常40重量%以下である。

【0042】前記③の場合は、前記第2分散液中に分散 されている粒子が前記樹脂粒子であるときは、この樹脂 粒子と、第1分散液中に分散されている樹脂粒子とが凝 集してなる凝集粒子が形成される。一方、前記第2分散 液中に分散されている粒子が前記着色剤及び/又は前記 その他の粒子である場合には、これらと、第1分散液中 に分散されている樹脂粒子とがヘテロ凝集してなる凝集 粒子が形成される。さらに、前記第2分散液中に分散さ れている粒子が、前記樹脂粒子、前記着色剤及び/又は 前記その他の粒子である場合には、これらと、第1分散 液中に分散されている樹脂粒子とが凝集してなる凝集粒 子が形成される。このとき、前記第1分散液における前 記樹脂粒子の含有量は、通常5~60重量%であり、好 ましくは10~40重量%であり、前記第2分散液にお ける前記樹脂粒子、前記着色剤及び/又は前記その他の 粒子の含有量は、通常5~60重畳%であり、好ましく

のアニオン界面活性剤;アミン塩型、4級アンモニウム 塩型等のカチオン界面活性剤;ポリエチレングリコール 系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、 多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが挙げ られる。これらの中でもアニオン界面活性剤、カチオン 系界面活性剤が好ましい。前記非イオン系界面活性剤 は、前記アニオン界面活性剤又はカチオン系界面活性剤 と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1種単 独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。な お、前記アニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシ ルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリ ウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジア ルキルスルホコハク酸ナトリウムなどが挙げられる。ま た、前記カチオン界面活性剤の具体例としては、アルキ ルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキル トリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアン モニウムクロライドなどが挙げられる。これらの中でも アニオン界面活性剤、カチオン系界面活性剤等のイオン 性界面活性剤が好ましい。

【0036】前記分散液における前記樹脂粒子の含有量としては、前記凝集粒子が形成された際の凝集粒子分散液中において、40重量%以下であればよく、2~20重量%程度であるのが好ましい。また、前記分散液に前記着色剤や磁性体をも分散させる場合、前記分散液における前記着色剤の含有量としては、前記凝集粒子が形成された際の凝集粒子分散液中において、50重量%以下であればよく、2~40重量%程度であるのが好ましい。

【0037】さらに、前記分散液に前記その他の成分をも分散させる場合、前記分散液における前記その他の成分の含有量としては、本発明の目的を阻害しない程度であればよく、一般的には極く少量であり、前記凝集粒子が形成された際の凝集粒子分散液中において、0.01~5重量%程度であり、0.5~2重量%程度が好ましい。前記含有量が前記範囲外であると、前記その他の粒子を分散させたことの効果が十分でなかったり、粒度分布が広がり、特性が悪化する場合がある。

【0038】前記少なくとも樹脂粒子を分散させてなる分散液は、例えば以下のようにして調製される。前記樹脂粒子における樹脂が、前記ビニル基を有するエステル類、前記ビニルニトリル類、前記ビニルエーテル類、前記ビニルケトン類等のビニル系単量体の単独重合体又は共重合体(ビニル系樹脂)である場合には、前記ビニル系単量体をイオン性界面活性剤中で乳化重合やシード重合等することにより、ビニル系単量体の単独重合体又は共重合体(ビニル系樹脂)製の樹脂粒子をイオン性界面活性剤に分散させてなる分散液が調製される。前記樹脂粒子における樹脂が、前記ビニル系単量体以外の樹脂である場合には、該樹脂が、水への溶解度が比較的低い油性溶剤に溶解するのであれば、該樹脂を該油性溶剤に溶

は10~40重量%である。前記含有量が前記範囲外であると、粒度分布が広がり、特性が悪化する場合がある。また、凝集粒子が形成された際における、凝集粒子分散液中の凝集粒子の含有量は、通常40重量%以下である。なお、前記凝集粒子や前記付着粒子を形成させる場合には、添加される側の分散液に含まれるイオン性界面活性剤と、添加する側に含まれるイオン性界面活性剤とを反対の極性にしておき、その極性のバランスを変化させるのが好ましい。

【0043】形成される凝集粒子の平均粒径としては、特に制限はないが、通常、得ようとする静電荷像現像用トナーの平均粒径と同じ程度になるように制御される。前記制御は、例えば、温度と前記攪拌混合の条件とを適宜設定・変更することにより容易に行うことができる。以上の第1工程により、静電荷像現像用トナーの平均粒径とほぼ同じ平均粒径を有する凝集粒子が形成され、該凝集粒子を分散させてなる凝集粒子分散液が調製される。なお、本発明において、前記凝集粒子は「母粒子」と称されることがある。

【0044】(第2工程)前記第2工程は、前記凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程である(以下、第2工程を「付着工程」と称することがある)。

【0045】前記微粒子としては、樹脂含有微粒子、無機微粒子、着色剤微粒子、離型剤微粒子、内添剤微粒子、帯電制御剤微粒子などが挙げられる。

【0046】前記樹脂含有微粒子は、上述の樹脂の少なくとも1種を含有してなる微粒子である。前記樹脂含有微粒子は、上述の樹脂の少なくとも1種を100重量%含有してなる樹脂微粒子であってもよいし、上述の樹脂の少なくとも1種と、上述の着色剤、無機粒体、離型剤、内添剤及び帯電制御剤の少なくとも1種とを含有してなる複合微粒子であってもよい。本発明においては、前記複合微粒子の中でも、上述の樹脂の少なくとも1種と上述の着色剤の少なくとも1種とを含有してなる複合(樹脂・着色剤)微粒子が好ましい。

【0047】前記無機微粒子は、上述の無機粒体の少なくとも1種を含有してなる微粒子である。前記着色剤微粒子は、上述の着色剤の少なくとも1種を含有してなる微粒子である。前記離型剤微粒子は、上述の離型剤の少なくとも1種を含有してなる微粒子は、上述の内添剤の少なくとも1種を含有してなる微粒子である。前記帯電制御剤微粒子は、上述の帯電制御剤の少なくとも1種を含有してなる微粒子である。

【0048】これらの微粒子の中でも、樹脂含有微粒子、無機微粒子、着色剤微粒子又は離型剤微粒子が好ましい。前記樹脂含有微粒子は、例えば多色の静電荷像現像用トナーを製造する場合に好適に用いられる。前記樹脂含有微粒子を使用すると、前記樹脂粒子と前記着色剤 50

とを凝集させてなる凝集粒子の表面に、樹脂含有微粒子の層が被覆形成されるので、前記着色剤による帯電挙動への影響を最少化でき、着色剤の種類による帯電特性の差が生じにくくすることができる。また、前記樹脂含有微粒子における樹脂として、ガラス転移点の高い樹脂を選択すれば、熱保存性と定着性とを両立した静電荷像現像用トナーを製造することができる。

【0049】前記樹脂含有微粒子(樹脂と着色剤との複 合粒子) を用い、これを前記凝集粒子に付着させると、 より複雑な階層構造を有する静電荷像現像用トナーを製 造することができる。前記無機微粒子を用い、これを前 記凝集粒子に付着させると、第3工程における融合後 に、この無機微粒子による層でカプセル化された構造を 有する静電荷像現像用トナーを製造することができる。 【0050】前記微粒子の平均粒径としては、通常1μ m以下であり、0. 01~1μmであるのが好ましい。 前記平均粒径が1µmを越えると、最終的に得られる静 電荷像現像用トナーの粒径分布が広くなったり、遊離粒 子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一 方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない 上、微粒子による層構造を形成する点で有利である。な お、前記平均粒径は、例えばコールターカウンターなど を用いて測定することができる。

【0051】前記微粒子の体積としては、得られる静電荷像現像用トナーの体積分率に依存し、得られる静電荷像現像用トナーの体積の50%以下であるのが好ましい。前記微粒子の体積が得られる静電荷像現像用トナーの体積の50%を越えると、前記微粒子が前記凝集粒子に付着・凝集せず、前記微粒子による新たな凝集粒子が形成されてしまい、得られる静電荷像現像用トナーの組成分布や粒度分布の変動が著しくなり、所望の性能が得られなくなることがある。

【0052】前記微粒子分散液においては、これらの微粒子を1種単独で分散させてもよいし、2種以上を併用して分散させてもよい。後者の場合、併用する微粒子の組み合わせとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0053】前記微粒子分散液における分散媒としては、例えば上述の水系媒体などが挙げられる。本発明においては、前記水系媒体に上述の界面活性剤の少なくとも1種を添加混合しておくのが好ましい。

【0054】前記微粒子分散液における前記微粒子の含有量としては、通常5~60重量%であり、好ましくは10~40重量%である。前記含有量が前記範囲外であると、静電荷像現像用トナーの内部から表面にかけての構造及び組成の制御が十分でないことがある。また、凝集粒子が形成された際における、凝集粒子分散液中の凝集粒子の含有量は、通常40重量%以下である。

【0055】前記微粒子分散液は、例えば、イオン性界面活性剤等を添加混合した水系媒体に、前記微粒子を分

散させることにより調製される。ただし、前記複合微粒子を分散させてなる微粒子分散液は、上述の樹脂の少なくとも1種とを、前記溶剤に溶解し、この溶液をホモジナイザー等の分散機を用いてイオン性界面活性剤や高分子電解質と共に水中に微粒子分散し、その後、加熱又は減圧して前記溶剤を蒸散させて除去することにより調製される。また、乳化重合やシード重合により作成されたラテックス表面に機械的剪断又は電気的に吸着、固定化することにより調製される。

【0056】第2工程においては、第1工程において調製された凝集粒子分散液中に、前記微粒子分散液を添加混合して、前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する。前記微粒子は、前記凝集粒子から見て新たに追加される粒子に該当するので、本発明においては「追加粒子」と称されることがある。

【0057】前記添加混合の方法としては、特に制限は なく、例えば、徐々に連続的に行ってもよいし、複数回 に分割して段階的に行ってもよい。このようにして、前 記微粒子(追加粒子)を添加混合することにより、微小 な粒子の発生を抑制し、得られる静電荷像現像用トナー の粒度分布をシャープにすることができる。なお、複数 回に分割して段階的に添加混合を行うと、前記凝集粒子 の表面に段階的に前記微粒子による層が積層され、静電 荷像現像用トナーの粒子の内部から外部にかけて構造変 化や組成勾配をもたせることができ、粒子の表面硬度を 向上させることができ、しかも、第3工程における融合 時において、粒度分布を維持し、その変動を抑制するこ とができると共に、融合時の安定性を高めるための界面 活性剤や塩基又は酸等の安定剤の添加を不要にしたり、 それらの添加量を最少限度に抑制することができ、コス トの削減や品質の改善が可能となる点で有利である。

【0058】前記凝集粒子に前記微粒子を付着させる条件としては、以下の通りである。即ち、温度としては、第1工程における樹脂粒子の樹脂のガラス転移点以下の温度であるのが好ましい。ガラス転移点以下の温度で加熱すると、前記凝集粒子と前記微粒子とが付着し易くなり、その結果、形成される付着粒子が安定し易くなる。処理時間としては、前記温度に依存するので一概に規定することはできないが、通常5分~2時間程度である。なお、前記付着の際、前記凝集粒子と時間程度である。なお、前記付着の際、前記凝集粒でもよいし、ミキサー等により穏やかに攪拌されていてもよい。後者の場合の方が、均一な付着粒子が形成され易い点で有利である。

【0059】本発明において、この第2工程が行われる回数としては、1回であってもよいし、複数回であってもよい。前者の場合、前記凝集粒子の表面に前記微粒子(追加粒子)による層が1層のみ形成されるのに対し、後者の場合、前記凝集粒子の表面に前記微粒子(追加粒

子)による層が2層以上順次形成される。したがって、 後者の場合、複雑かつ精密な階層構造を有する静電荷像 現像用トナーを得ることができ、静電荷像現像用トナー に所望の機能を付与し得る点で有利である。

【0060】第2工程が複数回行われる場合、前記凝集粒子に対し、最初に付着させる微粒子と、次以降に付着させる微粒子とは、いかなる組み合わせであってもよく、静電荷像現像用トナーの用途、目的等に応じて適宜選択することができる。前記凝集粒子に対し、例えば、前記離型剤微粒子と前記樹脂含有微粒子とをこの順で付着させる組み合わせ、前記樹脂含有微粒子とをこの順で付着させる組み合わせ、前記離型剤微粒子とをこの順に付着させる組み合わせ、などが好ましい。

【0061】前記離型剤微粒子と前記樹脂含有微粒子とをこの順で付着させる組み合わせの場合、静電荷像現像用トナーの粒子の最表面に前記樹脂含有微粒子の層が存在するため、前記離型剤微粒子は、静電荷像現像用トナーの粒子表面に露出せず、該粒子表面の近傍に存在する。このため、前記離型剤微粒子の露出を抑制しせることができる。前記着色剤微粒子と前記樹脂含有微粒子とをができる。前記着色剤微粒子と前記樹脂含有微粒子とをの順で付着させる組み合わせの場合、静電荷像現像用トナーの粒子の最表面に前記樹脂含有微粒子の層が存在するため、前記着色剤微粒子は、静電荷像現像用トナーの粒子表面に露出せず、該粒子表面の近傍に存在する。このため、該粒子表面からの着色剤微粒子の脱落が防止される。

【0062】前記樹脂含有微粒子と前記無機微粒子とをこの順に付着させる組み合わせの場合、静電荷像現像用トナーの粒子の最表面に、無機微粒子による層が存在するため、該無機微粒子の層によりカプセル化された構造を有する静電荷像現像用トナーが製造される。なお、上記以外の組み合わせとして、例えば、離型剤粒子分散液と、硬度の高い樹脂含有微粒子や無機微粒子とをこの順に付着させる組み合わせを採用すると、静電荷像現像用トナーの最表面に硬質のシェルを形成することができる。

【0063】第2工程が複数回行われる場合、前記微粒子を添加混合する毎に、前記微粒子と前記凝集粒子とを含有する分散液を、第1工程における樹脂粒子の樹脂のガラス転移点以下の温度で加熱する態様が好ましく、この加熱の温度が段階的に上昇される態様がより好ましい。このようにすると、遊離粒子の発生を抑制することができる点で有利である。

【0064】以上の第2工程により、第1工程で調製された凝集粒子に前記微粒子を付着させてなる付着粒子が形成される。なお、第2工程を複数回行った場合には、第1工程で調製された凝集粒子に、前記微粒子が複数回

付着させてなる付着粒子が形成される。したがって、第 2工程において、前記凝集粒子に、適宜選択した微粒子 を付着させることにより、所望の特性を有する静電荷像 現像用トナーを自由に設計し、製造することができる。 【0065】(第3工程)前記第3工程は、前記付着粒 子を加熱して融合する工程である(以下、第3工程を 「融合工程」と称することがある)。

【0066】前記加熱の温度としては、付着粒子に含ま れる樹脂のガラス転移点温度~該樹脂の分解温度であれ ばよい。したがって、前記加熱の温度は、前記樹脂粒子 の樹脂の種類に応じて異なり、一概に規定することはで きないが、一般的には付着粒子に含まれる樹脂のガラス 転移点温度~180℃である。なお、前記加熱は、それ 自体公知の加熱装置・器具を用いて行うことができる。 前記融合の時間としては、前記加熱の温度が高ければ短 い時間で足り、前記加熱の温度が低ければ長い時間が必 要である。即ち、前記融合の時間は、前記加熱の温度に 依存するので一概に規定することはできないが、一般的 には30分~10時間である。本発明においては、第3 工程の終了後に得られた静電荷像現像用トナーを、適宜 20 の条件で洗浄、乾燥等することができる。なお、得られ た静電荷像現像用トナーの表面に、シリカ、アルミナ、 チタニア、炭酸カルシウム等の無機粒体や、ビニル系樹 脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂粒子 を、乾燥状態で剪断力を印加して添加してもよい。これ らの無機粒体や樹脂粒子は、流動性助剤やクリーニング 助剤等の外添剤として機能する。

【0067】以上の第3工程により、前記凝集粒子(母粒子)の表面に前記微粒子(追加粒子)が付着したままの状態で、第2工程で調製された付着粒子が融合され、静電荷像現像用トナーが製造される。

【0068】<静電荷像現像用トナー>本発明の静電荷像現像用トナーは、前記本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法により製造される。前記静電荷像現像用トナーは、前記凝集粒子を芯粒子とし、その表面を前記微粒子の層が被覆されてなる構造を有する。前記微粒子の層は、1層であってもよく、2層以上であってもよく、その数は、前記本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法における第2工程を行った回数と同じである。

【0069】前記静電荷像現像用トナーは、その内部から表面にかけての組成、物性等が連続的又は不連続的に変化している構造を有し、しかもその変化が所望の範囲に制御されているので、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性に優れる。また、前記諸性能を安定に発揮・維持するので、信頼性が高い。前記静電荷像現像用トナーは、前記本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法により製造されるので、混練粉砕法等により製造される場合と異なり、その平均粒径が小さく、しかもその粒度分布がシャープである。

【0070】前記平均粒径としては、2~9 μ m が好ま 50

しく、 $3\sim 8~\mu$ mがより好ましい。前記平均粒径が、 $2~\mu$ m未満であると、帯電性が不十分になり易く、現像性が低下する場合があり、 $9~\mu$ mを越えると、画像の解像性が低下する場合がある。前記粒度分布としては、その指標として、累積分布のD16、D84を用いて、体積GSD(体積GSD=(体積D84/体積D16) $^{0.5}$) 又は数GSD(数GSD=(数D84/数D16) $^{0.5}$) を簡易的に用いることができる。前記体積GSDとしては、1.30以下が好ましく、1.27以下がより好ましい。前記体積GSDが、1.30を越えると、選択現像などにより、現像性が経時的に悪化する場合がある。

【0071】<静電荷像現像剤>本発明の静電荷像現像 剤は、前記本発明の静電荷像現像用トナーと、キャリア とを含有してなる。前記キャリアとしては、特に制限は なく、それ自体公知のキャリアが挙げられ、例えば、特 開昭62-39879号公報、特開昭56-11461 号公報等に記載されたキャリアを使用することができ る。前記静電荷像現像剤における、前記本発明の静電荷 像現像用トナーと、キャリアとの混合比としては、特に 制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。 【0072】<画像形成方法>本発明の画像形成方法 は、静電潜像形成工程、トナー画像形成工程、及び転写 工程を含む。前記各工程は、それ自体一般的な工程であ り、例えば、特開昭56-40868号公報、特開昭4 9-91231号公報等に記載されている。なお、本発 明の画像形成方法は、それ自体公知のコピー機、ファク シミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができ

【0073】前記静電潜像形成工程は、静電潜像担体上に静電潜像を形成する工程である。前記トナー画像形成工程は、現像剤担体上の現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程である。前記現像剤層としては、前記本発明の静電荷像現像剤を含有していれば特に制限はない。前記転写工程は、前記トナー画像を転写体上に転写する工程である。

【0074】本発明の画像形成方法においては、さらにクリーニング工程とリサイクル工程とを含む態様が好ましい。前記クリーニング工程は、トナー画像を形成する際の余分な静電荷像現像用トナーを回収する工程である。前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程において回収した静電荷像現像用トナーを現像剤層に移す工程である。クリーニング工程とリサイクル工程とを含む態様の画像形成方法は、トナーリサイクルシステムタイプのコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。また、クリーニング工程を省略し、現像と同時にトナーを回収する態様のリサイクルシステムにも適用することができる。

[0075]

【実施例】

(実施例1)
<第1工程>
分散液 (1) の調製
スチレン・・・・・・・・・・・370g
nプチルアクリレート・・・・・・ 30g
アクリル酸・・・・・・・・・ 8g
ドデカンチオール・・・・・・・・ 24g
四臭化炭素・・・・・・・・・・・ 4 g
以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤
(三洋化成(株)製:ノニポール400)6g及びアニ
オン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンS
C)10gをイオン交換水550gに溶解したものに、
フラスコ中で分散し、乳化し、10分ゆっくりと混合し
ながら、これに過硫酸アンモニウム4gを溶解したイオ
ン交換水50gを投入し、窒素置換を行った後、前記フ
ラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイ
ルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。
その結果、平均粒径が155nm、ガラス転移点が59
℃、重量平均分子量(Mw)が12,000である樹脂
粒子を分散させてなる分散液(1)を調製した。
【0076】--分散液(2)の調製--
スチレン・・・・・・・・・・・280g
nプチルアクリレート・・・・・・120g
アクリル酸・・・・・・・・・ 8 g
以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤
(三洋化成(株)製:ノニポール400)6g及びアニ
オン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンS
C) 12gをイオン交換水550gに溶解したものに、
フラスコ中で分散し、乳化し、10分ゆっくりと混合し
ながら、これに過硫酸アンモニウム3gを溶解したイオ
ン交換水50gを投入し、窒素置換を行った後、前記フ
ラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイ
ルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続し、平
均粒径が105 n m、ガラス転移点が53℃、重量平均
分子量 (Mw) が550,000である樹脂粒子を分散
させてなる分散液(2)を調製した。
【0077】着色剤分散液(1)の調製
カーボンプラック・・・・・・・ 50g
(キャボット社製:モーガルL)
非イオン性界面活性剤・・・・・・・ 5 g
(三洋化成(株)製:ノニポール400)
イオン交換水・・・・・・・・・・200g
以上を混合し、溶解し、ホモジナイザー(IKA社製:
ウルトラタラックスT50)を用いて10分間分散し、
平均粒径が250mmである着色剤(カーボンブラッ
ク)を分散させてなる着色剤分散液(1)を調製した。
【0078】離型剤分散液(1)の調製
パラフィンワックス・・・・・・・ 50g
(日本精蝋 (株) 製:HNP0190、融点85℃)

カチオン性界面活性剤・・・・・・・

5 g

(花王 (株) 製:サニゾールB50) イオン交換水・・・・・・・・・200g 以上を95℃に加熱して、ホモジナイザー (IKA社 製:ウルトラタラックスT50)を用いて分散した後、 圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が5 50nmである離型剤を分散させてなる離型剤分散液 (1)を調製した。

【0079】 - - 凝集粒子の調製 - - 分散液(1)・・・・・・・・・・120g

10 分散液(2)・・・・・・・・・・・・・・80g
着色剤分散液(1)・・・・・・・・30g
離型剤分散液(1)・・・・・・・・・・・40g
カチオン性界面活性剤・・・・・・・1.5g
(花王(株)製:サニゾールB50)

以上を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー (IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を 攪拌しながら48℃まで加熱した。48℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約5μ mである凝集粒子(体積:95cm³)が形成されていることが確認された。

【0080】<第2工程> --付着粒子の調製--

ここに、樹脂含有微粒子分散液としての分散液(1)を緩やかに60g追加した。なお、前記分散液(1)に含まれる樹脂粒子の体積は25cm³である。そして、加熱用オイルバスの温度を50℃に上げて1時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.7 μ mである付着粒子が形成されていることが確認された。【0081】 <第3工程>その後、ここにアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)3gを追加した後、前記ステンレス製フラスコを密閉し、破力シールを用いて攪拌を継続しながら、105℃まで加熱し、3時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、静電荷像現像用トナーを得た。

【0082】<評価>得られた静電荷像現像用トナーにつき、コールターカウンターを用いてその平均粒径を測定してみると、5.8μmであった。また、体積粒度分布の指標である体積GSDを測定してみると、1.24であった。電子顕微鏡にてその表面状態を観察するを出であった。電子顕微鏡にてその表面状態を観察するを出位がであり、遊離しているワックス状物は観察するを出ばかった。この静電荷像現像用トナーにつき、富士ゼロックス(株)製V500改造機で堅牢性試験機でウエス摺線により定着評価を行ったところ、130℃のヒートロール温度で十分な定着性を示し、オフセットは220℃により定着呼低を行ったところ、130℃のヒートロール温度で十分な定着性を示し、オフセットは220℃により定着性を示し、オフセットは220℃により定義性を示し、カフェートによりなどが50μmであるフェライトキャリアと混合し、均粒径が50μmであるフェライトキャリアと混合し、

静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて、連続走行試験を行ったところ、コピー1万枚後においても画像が安定し、感光体へのフィルミングの発生も

【0083】(比較例1)

観られなかった。

(花王(株) 製:サニゾールB50)

以上を丸型ステンレス製フラスコ中で、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバスでフラスコ内を攪拌しながら50℃まで加熱した。50℃で90分保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.8μmである付着粒子が形成されていることが確認された。その後、ここにアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)3gを追加した後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用い、攪拌を継次しながら105℃まで加熱し、3時間保持した。冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄して、静電荷像現像用トナーを得た。

【0084】<評価>その後、コールターカウンターで この静電荷像現像用トナーの平均粒径を測定したみたと ころ、6. 9μmであった。また、体積粒度分布の指標 である体積GSDを測定してみたところ、1.32であ った。さらに、電子顕微鏡にてこの静電荷像現像用トナ ーの表面状態を観察してみると、粒子表面へのワックス 状物の露出が多くみられ、遊離しているワックス状物も やや観察された。富士ゼロックスV500改造機で堅牢 性試験機でウエス摺擦により定着評価を行ったところ、 130℃のヒートロール温度において十分な定着性を示 し、オフセットは230℃まで発生が観られなかった。 次に、この静電荷像現像用トナーを、ポリメチルメタク リレートをコートした平均粒径が50μmであるフェラ イトキャリアと混合して、静電荷像現像剤を作製した。 この静電荷像現像剤について連続走行試験を行ったとこ ろ、コピー1万枚後において、やや背景部に地汚れが観 察され、また、感光体へのフィルミングによる帯状の汚 れも観察された。

【0085】(実施例2)実施例1において、圧力吐出型ホモジナイザーを用いた分散処理を行わずに、平均粒径が1.2μmである離型剤を分散させてなる離型剤分散液(1)を調製した外は、実施例1と同様にして、平均粒径が6.0μmである静電荷像現像用トナーを製造し、実施例1と同様の評価を行った。得られた静電荷像現像用トナーの体積GSDは、1.29であった。得られた静電荷像現像用トナーの粒子の表面状態を電子顕微鏡にて観察すると、遊離のワックス状物は観られなかっ50

22

た。また、トナーの表面には、ワックスの露出がやや見られ、トナー間にその露出量が若干バラツキがあった。この静電荷像現像用トナーにつき、富士ゼロックス (株) 製V500改造機で堅牢性試験機でウエス摺擦により定着評価を行ったところ、ヒートロール温度130℃で十分な定着を示し、オフセットは、210℃からその発生が観られた。次に、得られた静電荷像現像用トナーと、ボリメチルメタクリレートをコートした平均粒径が50 μ mであるフェライトキャリアとを混合して、静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて、連続走行試験を行ったが、コピー2万枚後においても安定した画像を維持し、感光体へのフィルミングの発生も観察されなかった。

【0086】 (実施例3)

<第1工程>

--分散液(3)の調製--

スチレン・・・・・・・・・・・・・320g nプチルアクリレート・・・・・・・80g アクリル酸・・・・・・・・・・・8g ドデカンチオール・・・・・・・・・12g 四臭化炭素・・・・・・・・・・・・4g

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤(三洋化成(株)製:ノニポール400)6g及びアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)10gをイオン交換水550gに溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分ゆっくりと混合でながら、過硫酸アンモニウム4gを溶解したイオン交換水50gを投入し、窒素置換を行った。その後、フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続し、平均分子量(Mw)が22,000である樹脂粒子を分散させてなる分散液(3)を調製した。

【0087】--複合微粒子(樹脂·着色剤)分散液

(1) の調製--

ポリエステル樹脂・・・・・・・・ 50g (ビスフェノールAーフマール酸ープロピレンオキシド付加物、重量平均分子量 (Mw):12,000、ガラス転移点温度 (Tg):57℃)

塩化メチレン・・・・・・・・100g フタロシアニン顔料・・・・・・・5g

(BASF社製: PV FAST BLUE)
以上をボールミル (ヤマト科学 (株) 製: UB32) を
用いて混合し、溶解し、これを10%のポリエチレング
リコール及び0.7%のアニオン性界面活性剤 (第一工
業製薬 (株) 製:ネオゲンSC) を含有する純水150
g中に分散し、ホモジナイザー (IKA社製:ウルトラ
タラックスT50) を用いて強く剪断力を印加して分散
させ、60℃に加熱して1時間保持し、平均粒径が85
0nmである複合微粒子 (ポリエステル樹脂・シアン顔

料)を分散させてなる複合微粒子(樹脂・着色剤)分散

24

液(1)を調製した。 【0088】--着色剤分散液(2)の調製--フタロシアニン顔料・・・・・・100g (BASF社製::PV FAST BLUE) 非イオン性界面活性剤・・・・・・・ (三洋化成(株)製:ノニポール400) イオン交換水・・・・・・・・・200g 以上を混合し、溶解し、ローターステータータイプのホ モジナイザー (IKA社製:ウルトラタラックス) を用 いて10分間分散し、さらに超音波ホモジナイザーで5 分間、分散し、平均粒径が150nmである着色剤を分 散させてなる着色剤分散液(2)を調製した。 【0089】--無機微粒子分散液(1)の調製--シリカ・・・・・・・・・ 20g (日本エアロジル (株) 製:A 3 0 0) カチオン性界面活性剤・・・・・・・ 5 g (花王 (株) 製:サニゾールB50) イオン交換水・・・・・・・・200g 以上を混合し、溶解し、ローターステータータイプのホ 20 モジナイザー (IKA社製:ウルトラタラックス) を用 いて10分間分散し、平均粒径が70nmである無機微 粒子を分散させてなる無機微粒子分散液 (1) を調製し た。 【0090】--凝集粒子の調製-分散液 (3) · · · · · · · · · 200 g 着色剤分散液(2)・・・・・・・ 15g カチオン性界面活性剤・・・・・・・ (花王(株)製:サニゾールB50) 以上を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー (IKA社製:ウルトラタラックスT50) を用いて混 合し、分散した後、フラスコ内を攪拌しながら48℃ま で加熱用オイルバスで加熱した。48℃で30分保持し た後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.2 μmである凝集粒子(体積:約90cm³)が形成され ていることが確認された。

【0091】<第2工程>

--付着粒子の調製-

ここに、複合微粒子(樹脂・着色剤)分散液(1)を緩やかに50 g追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を50 \mathbb{C} に上げて30 分保持した。なお、前記複合微粒子分散液(1)に含まれる複合微粒子の体積は、約15 c m^3 である。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.8μ mである付着粒子が形成されていることが確認された。ここに、無機微粒子分散液(1)を10 g添加して、さらに温度を $51.5\mathbb{C}$ に上げて1 時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径の変化は殆ど観測されないが、最後に添加したシリカがほぼ凝集粒子表面に付着していることが観察された。

【0092】 <第3工程>その後、ここに、アニオン性 50

界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)2 gを追加した後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用い、攪拌を継続しながら、105℃まで加熱し、3時間保持した。冷却後、反応生成物をろ過し、これをイオン交換水で十分に洗浄して、静電荷像現像用トナーを得た。

【0093】<評価>得られた静電荷像現像用トナーの 平均粒径をコールターカウンターで測定してみると、 5. 8 μ m であった。また、体積粒度分布の指標である 体積GSDを測定してみると、1.23であった。電子 顕微鏡にて、得られた静電荷像現像用トナーの粒子表面 の状態を観察すると、粒子表面にシリカが均一に付着 し、溶融した樹脂に固定されているのが観察された。ま た、透過型電子顕微鏡で静電荷像現像用トナーの粒子の 断面を観察すると、粒子の表層へのシアン顔料の露出は ほとんど無く、樹脂含有微粒子(ポリエステル樹脂・顔 料)層及び無機微粒子(シリカ)層でほぼ均一に被覆さ れている様子が観察された。次に、得られた静電荷像現 像用トナーと、ポリメチルメタクリレートをコートした 平均粒径が50μmであるフェライトキャリアとを混合 して、静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤 を用いて、連続走行試験を行ったが、コピー2万枚後に おいても安定した画像を維持し、感光体へのフィルミン グの発生も観察されなかった。次に、富士ゼロックスA color改造機を用いて画質試験を行ったところ、得 られた静電荷像現像用トナーの流動性は、極めて良好で あり、光沢度の高い鮮明なシアン画像が得られた。

【0094】 (実施例4)

<第1工程>

一一離型剤微粒子分散液(2)の調製ーーフイッシャートロブシュワックス・・50g
(日本精蝋(株)製,融点95℃)カチオン性界面活性剤・・・・・・6g
(花王(株)製:サニゾールB50)イオン交換水・・・・・・・200g
以上を105℃に加熱して、ターボフィン型インペラーで粗分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーを用いて分散処理し、平均粒径が350nmである離型剤微粒子を分散させてなる離型剤微粒子分散液(2)を調製した。【0095】ーー凝集粒子の調製ーー

以上を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー (IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて混合し、分散した後、フラスコ内を攪拌しながら48℃まで加熱用オイルバスで加熱した。48℃で30分保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約4.9 μmである凝集粒子(体積:85cm³)が形成されていることが確認された。

【0096】<第2工程>

--付着粒子の調製--

ここに、離型剤微粒子分散液(2)を4回に分割して計40g追加し、50℃で30分間保持し、さらに樹脂含有微粒子分散液としての分散液(1)を連続的に緩やかに50g追加し、加熱用オイルバスの温度を52℃に上げて1時間保持した。なお、前記離型剤微粒子分散液

(2) に含まれる離型剤微粒子の体積は、約7 c m^3 である。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.9 μ m である付着粒子が形成されていることが確認された。

【0097】 <第3 工程>その後、ここにアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)2gを追加した後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用い、攪拌を継続した。そして、105℃まで加熱し、3時間保持した。冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄して、静電荷像現像用トナーを得た。

【0098】 <評価>得られた静電荷像現像用トナーの 平均粒径をコールターカウンターで測定すると、6.2 μmであった。また、体積粒度分布の指標である体積G SDを測定してみると、1.23であった。得られた静 電荷像現像用トナーの粒子の断面を透過電子顕微鏡にて 観察すると、中心部に顔料と樹脂とが凝集されてなる核 粒子の周囲に、離型剤微粒子(ワックス)層が存在し、 さらにその表面を樹脂含有微粒子(樹脂粒子)層が被覆 形成されている様子が観察された。次に、富士ゼロック ス (株) 製: V500改造機で画像形成、定着し、堅牢 30 性試験機でウエス摺擦により定着評価を行なってみたと ころ、135℃のヒートロール温度で十分な定着性を示 し、オフセットは240℃でも発生が観られなかった。 次に、得られた静電荷像現像用トナーと、ポリメチルメ タクリレートをコートした平均粒径が50μmであるフ ェライトキャリアとを混合して静電荷像現像剤を作製し た。この静電荷像現像剤を用いて、連続走行試験を行っ てみたところ、コピー2万枚後においても安定した画像 を維持し、感光体へのフィルミングの発生も観察されな かった。

【0099】 (実施例5)

<第1工程>

--分散液(4)の調製--

ポリエステル樹脂・・・・・・ 50g

(ビスフェノールA-フマール酸ープロピレンオキシド付加物、重量平均分子量 (Mw):12,000、ガラス転移点温度 (Tg):57 \mathbb{C})

塩化メチレン・・・・・・100g

以上をボールミルにて混合し、溶解し、10%のポリエチレングリコール及び0.7%のカチオン性界面活性剤

(花王(株)製:サニゾールB50)を含有する純水150g中に分散し、ローターステータータイプのホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックス)を用いて強く剪断力を印加して分散し、60℃に加熱して1時間保持し、平均粒径が850mmである樹脂粒子を分散さ

26

【0 1 0 0】 --着色剤分散液 (3) の調製--フタロシアニン顔料・・・・・・1 0 0 g

(BASF社製: PV FAST BLUE)

アニオン性界面活性剤・・・・・ 5 g

(第一工業製薬 (株) 製:ネオゲンSC)

せてなる分散液(4)を調製した。

イオン交換水・・・・・・・・200g

以上を混合し、溶解し、ローターステータータイプのホモジナイザー (IKA社製:ウルトラタラックス)を用いて10分間分散し、さらに超音波ホモジナイザーで5分間分散し、平均粒径が100nmである着色剤を分散させてなる着色剤分散液(3)を調製した。

【0101】--凝集粒子の調製--

分散液 (3)・・・・・・・150g 分散液 (4)・・・・・・・ 50g

着色剤分散液 (2)・・・・・・ 5 g カチオン性界面活性剤・・・・・ 2 g

(花王(株)製:サニゾールB50)

以上を丸型ステンレス製フラスコ中で、ホモジナイザー (IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて混合し、分散した後、フラスコ内を攪拌しながら、加熱用オイルバスで48℃まで加熱した。48℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.2\mu m$ である凝集粒子(体積:約 $80cm^3$)が形成されているのが確認された。

【0102】<第2工程>

--付着粒子の調製--

ここに、着色剤微粒子分散液としての着色剤分散液

(2) を緩やかに10g追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を50℃に上げて30分間保持した。なお、前記着色剤分散液(2)に含まれる着色剤の粒子の体積は、約 $3cm^3$ である。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 6.0μ mである付着粒子が形成さていることが確認された。ここに、樹脂含有微粒子分散液としての分散液(3)を50g添加して、さらに温度を52℃に上げて1時間保持した。

【0103】 <第3工程>その後、ここにアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)2gを追加した後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用い、攪拌を継続した。そして、110℃まで加熱し、3時間保持した。冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄して、静電荷像現像用トナーを得た。

【0104】 <評価>得られた静電荷像現像用トナーの 平均粒径をコールターカウンターで測定してみたとこ

ろ、6.1μmであった。また、体積粒度分布の指標で ある体積GSDを測定してみたところ、1.24であっ た。得られた静電荷像現像用トナーの粒子断面を、透過 型電子顕微鏡で観察すると、粒子の表層へのシアン顔料 の露出はほとんど無く、粒子の表層近傍に高濃度の着色 剤微粒子の層が存在し、さらにその上が樹脂粒子の層で ほぼ均一に被覆されている様子が観察された。次に、得 られた静電荷像現像用トナーと、ポリメチルメタクリレ ートをコートした平均粒径が50μmであるフェライト キャリアとを混合して、静電荷像現像剤を作製した。こ の静電荷像現像剤を用いて、連続走行試験を行ってみた ところ、コピー2万枚後においても安定した画像を維持 し、感光体へのフィルミングの発生も観察されなかっ た。次に、この静電荷像現像用トナーを、通常のトナー と同様に、疎水性シリカ(日本アエロジル(株)製:R 8 1 2) 0. 5%を、剪断力を印加することにより、静 電荷像現像用トナーの粒子表面に添加した後、富士ゼロ ックス(株)製Acolor改造機を用いて画質試験を 行ったところ、光沢度の高い鮮明なシアン画像が得ら れ、さらに高湿度下における画像の維持性も良好であっ 20 た。

【0105】(実施例6)実施例1で得られた静電荷像 現像剤を用い、実施例1において使用した現像機を、ク リーナー部から回収されたトナーを現像機に戻す方式の トナーリサイクルシステムタイプに改造した現像機を用

いてコピーを行ったところ、1万枚のコピー後において も安定した画像を維持し、感光体へのフィルミングの発 生も観察されなかった。本発明の静電荷像現像用トナー を含有する本発明の静電荷像現像剤は、クリーニング特 性にも優れ、クリーナーレスシステムのみならず、トナ ーリサイクルシステムによる画像形成にも好適に適用で きることがわかった。

28

[0106]

【発明の効果】本発明によると、前記従来における様々 10 な問題を解決することができる。また、本発明による と、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特 性に優れ、しかも前記諸性能を安定に維持・発揮し、信 頼性の高い静電荷像現像用トナーを提供することができ る。また、本発明によると、前記諸特性に優れた静電荷 像現像用トナーを容易にかつ簡便に製造し得る静電荷像 現像用トナーの製造方法を提供することができる。ま た、本発明によると、転写効率が高く、トナー消費量が 少なく、しかも寿命の長い 2 成分系の静電荷像現像剤を 提供することができる。また、本発明によると、高画質 で信頼性の高いフルカラー画像を容易にかつ簡便に形成 することのできる画像形成方法を提供することができ る。本発明の静電荷像現像剤及び画像形成方法は、クリ ーナーレスシステムのみならず、トナーリサイクルシス テムにおいても適性が高く、容易に高画質を得ることが できる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 修二

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ

ロックス株式会社内

(72)発明者 角倉 康夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ

ロックス株式会社内

特開 平6-282099 (JP, A) (56)参考文献

特開 平5-34965 (JP, A)

特開 平7-49585 (JP, A)

特開 平5-94054 (JP, A)

特開 平7-146587 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)

CD3G 9/08 - 9/087